第 27 卷　第 1 期　　腐蚀科学与防护技术　　Vol.27　No.1
2015年 1 月　　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　　Jan.　2015

专题介绍

硅烷改性聚合物防护涂层的研究进展

陈 伟　蒋梅燕　伍廉奎　胡吉明

浙江大学化学系 杭州 310027

摘要:硅烷掺杂 (改性) 防护性聚合物涂层是制备新型环保涂层的一种新方法。这种"超级涂层"摒弃了传统涂层的环境毒性和高成本而具有重要现实意义。本文较详细地介绍了"超级涂层"的制备方法及硅烷促进聚合物涂层抗蚀性能的作用原理。

关键词:"超级涂层"　掺杂改性　硅烷　防腐蚀　进展

中图分类号:TG178　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1002-6495(2015)01-0085-05

1 前言

尽管已经发开出各种新型防护技术,有机涂层仍是金属构件腐蚀防护的主要手段。传统的涂装体系一般需要经过多道特点和功效各异的涂装工序处理,同时掺杂多种缓蚀性的颜料和填料[1-6],如铅盐、铬酸盐、磷酸盐等。这不仅提高了涂装成本,造成工序繁琐,另一个致命缺点是生物毒性强、环境污染大。六价铬酸盐和重金属铅、锌盐对生物体有很大毒性[7],而磷酸盐则会引起水体富营养化[8]。因此,开发新型环保涂层技术已成为当今国内外的研究热点。

金属硅烷化 (Silanization) 工艺的出现是近年来环保型金属防护预处理领域的技术革新[9-12]。基于环境友好型烷基硅氧烷制备的硅烷膜,既可单独作为预防护层对金属起到短期防护作用[13,14],又可作为表面转化层[15-17],起到提高后续涂覆的有机涂层与基体结合力的作用,有望取代目前常用的磷化层或铬酸盐转化层。硅烷溶胶凝胶成膜过程主要包括:硅氧烷试剂可水解的官能团发生水解生成硅醇,进而硅醇与金属表面羟基通过缩合反应生成Me—O—Si—化学键,同时,硅醇间也可发生缩聚反应生成—Si—O—Si—结构。由于上述过程形成的具有较强化学键合的Me—O—Si—共价键,且交联聚合产物膜—Si—O—Si—具有良好物理屏障作用与疏水性能,可对金属基体提供良好的防护效果。自上述硅烷化防护技术出现以来,研究者开展了大量的工作,取得了诸多成果。

定稿日期:2014-04-18

基金项目:国家自然科学基金项目 (51371159) 资助

作者简介:陈伟,男,1989年生,硕士生

通讯作者:胡吉明,E-mail:kejmhu@zju.edu.cn,研究方向为绿色防护体系,腐蚀电化学

DOI:10.11903/1002.6495.2014.091

但是,由于单纯的硅烷膜厚度仅为几十到几百纳米,对金属仅能起到短期腐蚀防护的作用,要想获得长期防护效果,仍需与有机涂层相结合,制备得到具有良好防护性能的有机涂装体系。这方面的工作主要包括:(1) 采用硅烷膜作为有机涂装体系的预处理层。通过合理选取硅烷分子结构中的官能团,有望实现硅烷膜与后续涂层间的良好结合,从而发挥良好的防护性能;(2) 直接采用硅烷试剂对防护性涂层进行化学改性或物理掺杂,是硅烷试剂在近几年来发展起来的一个新的应用。研究发现,硅烷直接掺杂 (改性) 防护性聚合物涂层具有优异的防护性能[18-25]。本文将对这方面的研究进展做一综述,为读者提供较为全面和深入的介绍。

2 硅烷掺杂改性防护涂层体系

Seth 等[18]于2004年率先尝试将单体硅烷试剂直接加入到水性涂料中,得到经他们命名的"超级涂层" (Superprimer)。这种"超级涂层"的特点是:(1) 金属基体无需进行表面预处理 (即前述的磷化、铬酸盐转化及硅烷化等),而只需直接一步涂覆"超级涂层";(2) 涂层中无需添加对环境有害的防护性颜料,加之选用的是水性涂料,真正实现了环保性;(3)"超级涂层"的防护性能接近、甚至优于经表面防护预处理后再涂覆的有机涂层体系。利用该方法开发出了由双-1,2-[三乙氧硅基]乙烷 (BTSE) 和双-1,2-[三乙氧硅基丙基]四硫化物 (BTESPT) 硅烷掺杂改性的多种复合涂层的水性体系[23],包括丙烯酸酯-环氧-硅烷体系、酚醛树脂-环氧-聚氨酯-硅烷体系、聚氨酯-硅烷体系和环氧-硅烷体系等,分别直接成膜于铝合金及镀锌钢等不同的金属基体上。研究表明,新型的聚合物涂层防护性能优异并将拥有一定的"自修复"性质。以上述工作为基础,诸多围绕"超

级涂层”的研究相继展开。

本课题组考虑到大多数防腐性能优异的硅烷都是非水溶性硅烷，其水解溶液具有化学稳定性差的缺点，为此，重点研究和开发了溶剂型涂层中的硅烷掺杂 (改性) [19-21,24]。研究中选取两类硅烷试剂，一类为“活性”硅烷，这类硅烷试剂中含有活性的官能团，如氨丙基三甲氧基硅烷 (APS) 中的氨基，环氧丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 中的环氧基等。将这类硅烷单体直接加入环氧涂层树脂中，APS可与环氧树脂发生开环交联反应，GPTMS则可与环氧树脂的固化剂 (一般为聚胺类树脂) 发生交联反应，可简易地将硅烷单体直接接枝到环氧树脂上，简化的化学反应式如图1所示[19]。另一类为更普遍的“非活性”硅烷，这类硅烷分子中不含常温下可与聚合物树脂发生交联反应的官能团。对于这类硅烷试剂，本研究组提出在有机锡化合物做催化剂条件下，实现硅烷分子中的烷氧基 (-OR) 与环氧树脂分子中的仲羟基 (-OH) 间发生缩合反应，进而实现硅烷的接枝 (如图2所示)[20,21]。利用这种方法，可将不同的硅烷单体接枝到环氧涂层中，制备得到防腐蚀性能更好的硅烷改性的环氧涂层，基本解决了环氧涂层对于硅烷种类选择的局限性。上述新型涂层已成功用于铝合金的长效防护。

近期，Brusciotti等[26]与Ivanou等[27]将氨基硅烷或环氧基硅烷直接掺杂改性的环氧涂层用于系列镁合金 (如AZ31与ZE41合金) 的防护，取得了预期的防护效果。研究结果显示，在未经预处理的AZ31合金表面，涂覆经氨基硅烷改性涂层后在0.05 mol/L NaCl水溶液浸泡1个月后仍未发生明显的腐蚀[26]，而在预先经过氧化层预处理的ZE41合金表面涂覆经GPTMS硅烷改性的环氧树脂涂层后，在0.6 mol/L NaCl水溶液中浸泡1个月后涂层电极的低频阻抗值仍保持在6×10^9 Ω·cm^{2}以上，显示出良好的防护性能[27]。Bagherzadeh等[28]将GPTMS硅烷用于水性环氧树脂的改性，同样到了良好的效果，并用于碳钢的防护。除了常用的环氧涂层外，氨基硅烷也被成功地接枝到聚苯并恶嗪树脂骨架上，经硅烷改性后的树脂涂层对碳钢具有良好的防护效果[29]。文献[30]的研究结果显示，将有机硅烷与无机硅烷 (二氧化硅的前驱体，如正硅酸乙酯) 共同使用可进一步提高改性聚合物涂层的硬度、耐热性和憎水性等性能。为实现工业应用，可将环保型缓蚀剂 (如钼酸盐、稀

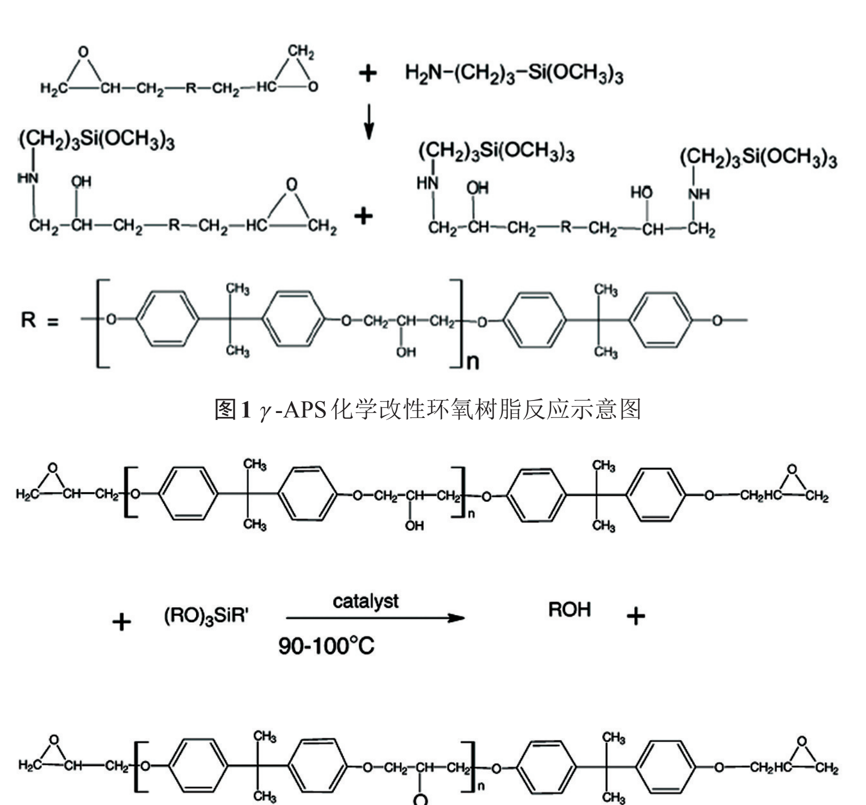


图1 γ-APS化学改性环氧树脂反应示意图

图2 硅烷单体化学改性环氧树脂的反应通式

土铈盐等) 加入到硅烷改性的树脂涂层中，构建得到防护性能更为优异的“超级涂层”[31,32]。

结合硅烷膜的阴极辅助电沉积技术和水性“超级涂层”制备技术，利用硅烷膜和阴极电泳漆都是在阴极电位下成膜聚合这个共同点，本课题组[33]提出采用一步电化学技术构建硅烷掺杂的电泳漆“超级涂层”用于镀锌钢的腐蚀防护。通过向阴极电泳涂料中掺杂有机硅氧烷单体，显著提高了其在腐蚀性介质中长期服役的腐蚀防护效果。掺杂的有机硅氧烷不仅增强电泳漆涂层的力学性能，增大疏水性，降低饱和吸水率，而且使电泳漆涂层在腐蚀性介质中玻璃转化温度下降的幅度显著减小；同时由于在电泳过程中，有机硅氧烷组分优先在金属基体/涂层界面富集，增强了电泳漆涂层与金属基体的结合力。掺杂的有机硅氧烷组分改变了电泳漆本体和涂层/金属界面性质，有效地改善了电泳漆涂层的耐腐蚀性能。文献[25]最新研究结果进一步证实了上述想法。他们通过电沉积技术制备得到了BTSE硅烷直接掺杂的水性环氧树脂涂层，涂层的耐蚀性能得到显著提升。

3 烷掺杂改性聚合物涂层作用机制研究

3.1 硅烷掺杂对涂层本体结构的增强机制

Schaefer课题组[34]采用中子反射技术研究了双-1,2-[三乙氧基硅基丙基]四硫化物 (BTESPT硅烷) 掺杂环氧涂层中的吸水特性。结果发现，未掺杂的空白涂层在水中浸泡15 min后水已经通过涂层中的微孔渗透到整个涂层中，然而，对于硅烷掺杂改性的环氧涂层，其本体中水含量仅为空白涂层的一半。这说明，硅烷改性涂层具有更高的憎水性。他们指出，硅烷改性剂一方面起到涂层“固化剂”的作用，使得涂层的本体结构得到强化，交联度提高，结构更加致密；同时，疏水性的硅烷与环氧树脂中羟基官能团的反应也增大了涂层的疏水性。这些因素起到协同作用，使得水向涂层内部渗透过程变得更加困难。本课题组采用电化学阻抗技术，研究了硅烷掺杂改性的环氧涂层聚合物在服役过程水在涂层中的传输行为。根据涂层电容值的变化计算得到了涂层的吸水率，计算所得类似的结果。最近的研究还发现[35]，硅烷掺杂涂层对盐分还具有明显的排斥作用。可能的原因仍归结于因硅烷组分对聚合物涂层的交联增强作用而引起的尺寸效应，从而对水化盐离子产生阻挡作用。

本研究组[19, 20]通过差热分析考察了硅烷掺杂改性涂层的玻璃转化温度 (T_g) 的变化情况。结果显示，与纯环氧涂层在浸泡后 T_g值显著下降不同的是，硅烷掺杂涂层在腐蚀介质中浸泡后 T_g值下降较缓慢，某些测试体系甚至略微上升。这一结果表明，硅烷改性涂层在结构上具有一定的自修复性能，这与硅烷组分遇水后可继续发生缩聚反应有关。

在近沸水中的“湿热”实验结果表明[36]，硅烷掺杂涂层本体受湿热降解的速度显著降低；另外，Macan等[37]通过研究发现，硅烷掺杂的环氧聚合物材料的热稳定性得到显著提高，并归于硅烷中的无机Si—O—Si组分的存在。

上述研究结果均表明，硅烷掺杂后，涂层的本体结构得到强化，阻挡了水的渗透及其他腐蚀性介质对涂层的破坏作用。同时，在浸泡过程中，渗透、吸收的水分可能导致涂层中残余硅烷的活性官能团发生水解缩合反应，导致涂层本体的交联结构得到某种程度的增强，减缓了涂层的失效过程。

3.2 硅烷掺杂对金属基体/涂层界面的增强机制

有机涂层与金属基体的结合力很大程度上决定了涂层体系腐蚀防护性能的优劣。诸多实验，如：中性盐雾实验，干、湿态结合力测试，沸水测试等均表明，掺杂硅烷之后，涂层与基体的结合力得到增强。

前述Schaefer的工作还发现[34]，在金属基体/涂层界面上可发生硅烷组分的优先富集；在此界面上，所吸收的水含量只占整个涂层含水量的1.5%。这说明金属基体/涂层界面形成的Si—O—Me硅烷富集层结构致密，疏水性较强，它不仅增强了涂层与金属基体的结合，还使水分子难以侵入金属与涂层的界面，从而保护金属基体。同时，界面上硅烷富集层的存在，也是硅烷掺杂涂层具有“排斥盐离子”性能的关键所在，而空白涂层在经盐水浸泡后有高达20vol.%的盐分残留在界面上[35]。“湿热”实验同样表明[36]，与未掺杂涂层极易发生界面失效不同的是，硅烷掺杂涂层经湿热实验后界面不发生明显的失效，也与基体/涂层界面形成的富硅层有关。

上述硅烷富集层在电沉积制备的“超级涂层”及界面上更清晰地得到体现。本课题组[33]采用掠角红外反射光谱技术，研究了硅烷掺杂的电泳漆环氧涂层与金属基体的界面化学键合情况。发现，随电泳时间延长，环氧树脂中的苯环振动吸收峰强度增大，表明了电泳漆涂层的生长过程。然而，令人意外的是，与硅烷组分相关的吸收峰 (如779 cm^{-1}处的 Si-C伸缩振动及1080 cm^{-1}处的—Si—O不对称伸缩振动) 的强度均随着电泳时间的延长而下降。这说明在阴极电泳过程中，掺杂的硅烷组分可优先与金属表面的羟基键合生成Si—O—Metal共价键，使得金属/涂层界面处形成硅烷富集层。这层致密的硅烷

膜不仅改善了电泳漆涂层与金属基体的结合力，而且还起到阻挡腐蚀性粒子向基体渗透的作用，从而使得电泳漆涂层的防护性能得到提高。

可见，硅烷掺杂改性聚合物涂层具有优异的腐蚀防护性能得益于两个方面：一是在涂层成膜、固化过程中，硅烷组分优先富集在金属表面，并在基体表面自发地生成防护性 (并与涂层有良好结合力) 的硅烷膜；二是硅烷组分在涂层内部自身或与涂料树脂间发生交联反应，提高涂层的交联度，从而提高涂层的防护性能。

4 结语

(1) 采用硅烷物理或化学改性聚合物制备涂层，均能在金属表面获得耐腐蚀性能优异的新型防护性涂层体系。

(2) 硅烷不仅能够增强涂层的结构，提高涂层的疏水性与“排盐”性能，并富集于金属基体/涂层界面增强结合力，还能在使用过程中，因水的渗入引起残留活性硅烷组分的水解缩聚进一步提高涂层的交联度并使其具备一定程度的“自修复”性。

(3) 硅烷在水性聚合物涂层溶液体系中很容易发生水解缩聚，稳定性较差，从技术上说，更适用于溶剂型聚合物涂层体系的改性，但从环保角度看，溶剂型涂层显然不是未来的发展方向。因此，如何推动硅烷试剂在绿色涂装防护体系中的应用，是今后需要重点研究的课题。

参考文献

[1] Bastos A C, Ferreira M G S, Simões A M. Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 52(4): 339

[2] Elsner C I, Cavalcanti E, Ferraz O, et al. Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 48(1): 50

[3] Naderi R, Attar M M. The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in protective performance and cathodic disbondment of epoxy coating [J]. Corros. Sci., 2010, 52(4): 1291

[4] Prosek T, Thierry D. A model for the release of chromate from organic coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 49(3): 209

[5] Shao Y, Jia C, Meng G, et al. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel [J]. Corros. Sci., 2009, 51(2): 371

[6] Zin I M, Howard R L, Badger S J, et al. The mode of action of chromate inhibitor in epoxy primer on galvanized steel [J]. Prog. Org. Coat., 1998, 33(3/4): 203

[7] Twite R L, Bierwagen G P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys [J]. Prog. Org. Coat., 1998, 33(2): 91

[8] Ryther J H, Dunstan W M. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment [J]. Science, 1971, 171: 1008

[9] 张旭明, 王建军, 刘春明等. Q235钢表面铈盐掺杂乙烯基三乙氧基硅烷膜制备及耐蚀性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(6): 455

[10] Subramanian V, van Ooij W J. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating: Shortlisted [J]. Surf. Eng., 1999, 15(2): 168

[11] 梁永煌, 满瑞林, 彭天兰等. 镀锌钢板表面稀土镧盐、硅烷协同钝化研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(3): 312

[12] Zhu D, van Ooij W J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 49(1): 42

[13] Sheffer M, Groysman A, Mandler D. Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection [J]. Corros. Sci., 2003, 45(12): 2893

[14] Hu J M, Liu L, Zhang J Q, et al. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection [J]. Prog. Org. Coat., 2007, 58(4): 265

[15] Chen M A, Xie X, Zhang X M. Interactions of BTESPT silane and maleic anhydride grafted polypropylene with epoxy and application to improve adhesive durability between epoxy and aluminium sheet [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 66(1): 40

[16] Bajat J B, Mišković-Stanković V B, Kačarević-Popović Z. Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane [J]. Corros. Sci., 2008, 50(7): 2078

[17] Harun M K, Lyon S B, Marsh J. A surface analytical study of functionalised mild steel for adhesion promotion of organic coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 46(1): 21

[18] Seth A, Ooij W. Novel, water-based high-performance primers that can replace metal pretreatments and chromate-containing primers [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2004, 13(4): 468

[19] Ji W G, Hu J M, Liu L, et al. Water uptake of epoxy coatings modified with γ-APS silane monomer [J]. Prog. Org. Coat., 2006, 57(4): 439

[20] Ji W G, Hu J M, Zhang J Q, et al. Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation [J]. Corros. Sci., 2006, 48(11): 3731

[21] Ji W G, Hu J M, Liu L, et al. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(8): 4789

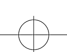
[22] Seth A, van Ooij W J, Puomi P, et al. Characterization of one-step, chromate-free, primer systems using liquid-state ^{29}Si and ^{13}C NMR [J]. Prog. Org. Coat., 2007, 60(3): 170

[23] Seth A, van Ooij W J, Puomi P, et al. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study [J]. Prog. Org. Coat., 2007, 58(2/3): 136

[24] Ji W G, Hu J M, Liu L, et al. Enhancement of corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with gptms silane monomer [J]. J. Adhes. Sci. Technol, 2008, 22(1): 77

[25] Xue D, van Ooij W J. Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2013, 76(7/8): 1095

[26] Brusciotti F, Snihirova D V, Xue H, et al. Hybrid epoxy-silane



coatings for improved corrosion protection of Mg alloy [J]. Corros. Sci., 2013, 67: 82

[27] Ivanou D K, Starykevich M, Lisenkov A D, et al. Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy-silane coating [J]. Corros. Sci., 2013, 73: 300

[28] Bagherzadeh M R, Daneshvar A, Shariatpanahi H. Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206(8/9): 2057

[29] Zhou C, Lu X, Xin Z, et al. Corrosion resistance of novel silane-functional polybenzoxazine coating on steel [J]. Corros. Sci., 2013, 70: 145

[30] Huang K Y, Weng C J, Lin S Y, et al. Preparation and anticorrosive properties of hybrid coatings based on epoxy-silica hybrid materials [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2009, 112(4): 1933

[31] Mascia L, Prezzi L, Wilcox G D, et al. Molybdate doping of networks in epoxy-silica hybrids: Domain structuring and corrosion inhibition [J]. Prog. Org. Coat., 2006, 56(1): 13

[32] Zaferani S H, Zaarei D, Danaee I, et al. The effect of organosilane on corrosion resistance of epoxy coating containing cerium nitrate [J]. J. Adhes. Sci. Technol., 2013, 28(2): 151

[33] Wu L K, Zhang J T, Hu J M, et al. Improved corrosion performance of electrophoretic coatings by silane addition [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 58

[34] Wang P, Schaefer D W. Why does silane enhance the protective properties of epoxy films? [J]. Langmuir, 2008, 24(23): 13496

[35] Wang P, Schaefer D W. Salt exclusion in silane-laced epoxy coatings [J]. Langmuir, 2009, 26(1): 234

[36] Wang P, Schaefer D W. Hygrothermal aging of silane-laced epoxy coatings [J]. J. Adhes. Sci. Technol., 2010, 24(4): 699

[37] Macan J, Brnardić I, Orlić S, et al. Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials [J]. Polym. Degrad. Stabil., 2006, 91(1): 122

